

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **27 MARS 2000**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **27 mai 99**

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **99 06749**

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **99**

DATE DE DÉPÔT **27 MAI 1999**

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE
1 & 4 Avenue de Bois Préau
92852 RUEIL MALMAISON CEDEX FRANCE

n° du pouvoir permanent références du correspondant **FB/CS** 01.47.52.62.84

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande
de brevet européen

demande initiale

☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

**COMPOSITION CATALYTIQUE AMELIORÉE ET SON APPLICATION A
L'OLIGOMÉRISATION DES OLÉFINES**

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE

Forme juridique

Organisme Professionnel

Nationalité (s) **Française**

Adresse (s) complète (s)

Pays

4 Avenue de Bois Préau 92506 RUEIL MALMAISON

FRANCE

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

Ingénieur en Chef
François ANDREEFF

[Signature]

[Signature]

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9906749

TITRE DE L'INVENTION :

**COMPOSITION CATALYTIQUE AMELIORÉE ET SON APPLICATION A
L'OLIGOMÉRISATION DES OLÉFINES**

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

François ANDREEFF
Ingénieur en Chef
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
4 AVENUE DE BOIS PREAU
92852 RUEIL MALMAISON FRANCE

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

COMMEREUC Dominique
32, rue Abel Vacher
92190 MEUDON FRANCE

FORESTIERE Alain
1369, Chemin du Pelet
69390 VERNAISON FRANCE

HUGUES François
10, Chemin du Clos Challans, CHARLY
69390 VERNAISON FRANCE

OLIVIER Hélène
9, Place des Impressionnistes
92500 RUEIL MALMAISON FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

26/05/99

Ingénieur en Chef



François ANDREEFF

La présente invention concerne une nouvelle composition catalytique utilisable notamment dans des procédés d'oligomérisation, en particulier dans la dimérisation, des monooléfines.

5 Elle concerne également un procédé pour l'oligomérisation, en particulier la dimérisation, des monooléfines, utilisant une telle composition catalytique.

10 Il est connu de préparer des catalyseurs de dimérisation ou de codimérisation de monooléfines telles que l'éthylène, le propylène, les butènes ou les pentènes. Parmi ces catalyseurs, on peut citer notamment à titre d'exemple : les produits d'interaction des halogénures de π -allyl nickel phosphine avec les acides de Lewis (brevet FR-B-1 410 430), les produits d'interaction des halo-
génures de nickel phosphine avec les acides de Lewis (brevet US-A-3 485 881) et
15 les produits d'interaction de certains carboxylates de nickel avec les halogénures d'hydrocarbylaluminium (brevet US-A-3 321 546).

Presque tous ces catalyseurs mettent en oeuvre un ligand tel qu'un composé organique du phosphore et il est préférable de pouvoir disposer de catalyseurs d'oligomérisation sans phosphore. Pour ce faire, on peut utiliser des
20 composés du nickel zérovalent, mais ils sont d'un emploi peu pratique en raison de leur instabilité. On pourrait aussi utiliser des catalyseurs dans lesquels le nickel se trouve déposé sur un support minéral comportant des sites acides, comme la silice, l'alumine ou les silice-alumines. Cependant, il s'agit là de catalyseurs solides, contrairement aux catalyseurs en phase liquide de l'invention.

25 Le brevet US-A-4 283 305 enseigne que l'association d'un composé de nickel bivalent, d'un halogénure d'hydrocarbylaluminium de formule AlR_mX_{3-m} dans laquelle R est un radical hydrocarbyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, X est un atome de chlore ou de brome, et m est un nombre de 1 à 2, et
30 d'un composé à caractère acide de Bronsted, conduit à une composition catalytique plus active que les précédentes, et aussi moins sensible aux impuretés qui se trouvent couramment à l'état de traces dans les charges oléfiniques industrielles.

35 Il a maintenant été trouvé de façon inattendue que, pour une composition catalytique obtenue par mise en contact d'un composé de nickel bivalent avec un

acide organique de Bronsted et un halogénure d'hydrocarbylaluminium, le préconditionnement de la composition catalytique dans un solvant avant sa mise en oeuvre dans l'oligomérisation permettent d'augmenter encore l'activité dans l'oligomérisation des oléfines. L'utilisation d'un dihalogénure d'hydrocarbyl-

5 aluminium enrichi avec un trihalogénure d'aluminium peut encore améliorer l'activité de la composition catalytique.

Plus précisément, ladite composition catalytique améliorée comprend le produit résultant de la mise en contact, dans un ordre quelconque, des trois

10 constituants suivants :

- a) au moins un composé de nickel bivalent,
- b) au moins un dihalogénure d'hydrocarbylaluminium de formule $AlRX_2$ dans laquelle R est un radical hydrocarbyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, tel que alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle ou cycloalkyle, X est un

15 atome de chlore ou de brome et

- c) au moins un acide organique de Bronsted,

le mélange obtenu étant préconditionné dans un solvant, à une température contrôlée et pendant un temps déterminé, avant son utilisation.

20 Comme composés du nickel bivalent, on peut utiliser tous les composés solubles à plus de 1 g par litre en milieu hydrocarboné, et plus particulièrement dans les réactifs et le milieu de réaction. On utilise de préférence les carboxylates de nickel de formule générale $(R_1COO)_2Ni$, où R_1 est un radical hydrocarbyle, par exemple alkyle, cycloalkyle, alkényle, aryle, aralkyle ou alkaryle, contenant

25 jusqu'à 20 atomes de carbone, de préférence un reste hydrocarbyle de 5 à 20 atomes de carbone. Le radical R_1 peut être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, groupes hydroxy, cétone, nitro, cyano ou autres groupes qui ne gênent pas la réaction. Les deux radicaux R_1 peuvent aussi constituer un reste alkylène de 6 à 18 atomes de carbone. Des exemples, non limitatifs, de

30 composés du nickel sont les sels de nickel bivalent suivants : octoate, éthyl-2 hexanoate, décanoate, stéarate, oléate, salicylate et hydroxydécanoate. On utilise de préférence l'éthyl-2-hexanoate de nickel.

Le composé acide de Bronsted répond à la formule HY, où Y est un anion

35 organique, par exemple carboxylique, sulfonique ou phénolique. On préfère les acides dont le pK_a à 20 °C est au maximum égal à 3, plus particulièrement ceux

qui sont de plus solubles dans le composé de nickel ou dans sa solution dans un hydrocarbure ou un autre solvant convenable. Une classe d'acides préférée comprend le groupe formé par les acides halogénocarboxyliques de formule R_2COOH dans laquelle R_2 est un radical alkyle halogéné, notamment ceux qui renferment au moins un atome d'halogène en alpha du groupe $-COOH$, avec au total de 2 à 10 atomes de carbone. On utilise de préférence un acide halogéno-acétique de formule $CX_pH_{3-p}COOH$ dans laquelle X est le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, avec p entier de 1 à 3. A titre d'exemples, on peut citer les acides trifluoroacétique, difluoroacétique, fluoroacétique, trichloroacétique, dichloro-acétique et chloroacétique. Ces exemples ne sont pas limitatifs et on peut aussi utiliser les acides arylsulfoniques, alkylsulfoniques, fluoroalkylsulfoniques, l'acide picrique et l'acide nitroacétique. On utilise de préférence l'acide trifluoroacétique.

Les trois constituants de la formule catalytique peuvent être mélangés dans un ordre quelconque. Cependant, il est préférable de mélanger d'abord le composé de nickel avec l'acide organique de Bronsted, puis d'introduire ensuite le composé d'aluminium. Le rapport molaire du dihalogénure d'hydrocarbyl-aluminium au composé de nickel, exprimé par le rapport Al/Ni , est de 2/1 à 50/1 et de préférence de 2/1 à 20/1. Le rapport molaire de l'acide de Bronsted au composé de nickel est de 0,25/1 à 10/1, et de préférence de 0,25/1 à 5/1.

Le préconditionnement de la composition catalytique consiste à effectuer le mélange des trois constituants dans un solvant hydrocarboné, par exemple dans un alcane ou un hydrocarbure aromatique, ou encore dans un hydrocarbure halogéné, ou encore, et de façon préférée, dans un mélange d'oléfines tel que ceux produits dans la réaction d'oligomérisation elle-même ; le mélange est en général effectué sous agitation et sous atmosphère inerte, par exemple sous azote ou sous argon, à une température contrôlée de 0 à 80 °C, de préférence de 10 à 60 °C, pendant une durée de 1 minute à 5 heures, de préférence de 5 minutes à 1 heure. La solution ainsi obtenue est ensuite transférée sous atmosphère inerte dans le réacteur d'oligomérisation.

Selon un mode préféré, dans la composition catalytique de l'invention, le dihalogénure d'hydrocarbylaluminium peut être enrichi avec un trihalogénure d'aluminium, le mélange des deux composés répondant alors à la formule

AlR_nX_{3-n} , dans laquelle R et X sont définis comme ci-dessus et n est un nombre compris entre 0 et 1 (bornes exclues).

5 Les composés de dihalogénure d'hydrocarbylaluminium enrichis en trihalogénure d'aluminium sont obtenus par mélange d'un dihalogénure d'hydrocarbylaluminium de formule $AlRX_2$ dans laquelle R est un radical hydrocarbyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, tel que alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle ou cycloalkyle et X est un atome de chlore ou de brome, avec un trihalogénure d'aluminium AlX_3 . Sans que la liste suivante soit limitative, on peut citer à titre
10 d'exemples de tels composés : le dichloroéthylaluminium enrichi avec du trichlorure d'aluminium, le mélange ayant par exemple la formule $AlEt_{0,9}Cl_{2,1}$, le dichloroisobutylaluminium enrichi avec du trichlorure d'aluminium, le mélange ayant par exemple la formule $AliBu_{0,9}Cl_{2,1}$ et le dibromoéthylaluminium enrichi avec du tribromure d'aluminium, le mélange ayant par exemple la formule
15 $AlEt_{0,9}Br_{2,1}$.

Dans ce cas également, les trois constituants de la formule catalytique peuvent être mélangés dans un ordre quelconque. Il est également préférable de mélanger d'abord le composé de nickel avec l'acide organique de Bronsted, puis
20 d'introduire ensuite le composé d'aluminium. Dans ce cas, c'est le rapport molaire entre le dihalogénure d'hydrocarbylaluminium enrichi en trihalogénure d'aluminium et le composé de nickel, exprimé par le rapport Al/Ni , qui est de 2/1 à 50/1 et de préférence de 2/1 à 20/1. Le rapport molaire de l'acide de Bronsted au composé de nickel est encore, comme indiqué plus haut, de 0,25/1 à 10/1, et de
25 préférence de 0,25/1 à 5/1.

L'invention a aussi pour objet un procédé d'oligomérisation, en particulier de dimérisation, de monooléfines en présence du système catalytique défini ci-dessus.

30 Les monooléfines susceptibles d'être dimérisées ou oligomérisées sont par exemple l'éthylène, le propylène, les butènes, les pentènes, les hexènes, purs ou en mélanges, contenus dans des coupes issues du raffinage ou de la chimie. Ces oléfines peuvent aussi être cooligomérisées entre elles.

Le procédé peut être mis en oeuvre dans un réacteur à un ou plusieurs étages de réaction en série, la charge oléfinique ou/et la composition catalytique au préalable préconditionnée étant introduite(s) en continu, soit dans le premier étage, soit dans le premier et un autre quelconque des étages.

5

Le procédé est en général réalisé à une température de -20°C à $+80^{\circ}\text{C}$, dans des conditions de pression telles que les réactifs soient maintenus au moins en majeure partie en phase liquide ou en phase condensée.

10

A la sortie du réacteur, le catalyseur peut être désactivé, par exemple par injection d'ammoniac et/ou d'une solution aqueuse de soude et/ou d'une solution aqueuse d'acide sulfurique. Les oléfines non converties et les alcanes éventuellement présents dans la charge sont ensuite séparés des oligomères par distillation.

15

Les produits obtenus par le procédé de l'invention peuvent trouver une application par exemple comme constituants de carburants pour automobile et/ou comme charges dans un procédé d'hydroformylation pour la synthèse d'aldéhydes et d'alcools.

20

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLE 1 (comparatif)

25

Préparation du catalyseur :

30

Dans cet exemple selon l'art antérieur, le catalyseur est préparé in situ dans l'autoclave où a lieu l'oligomérisation, sans préconditionnement, et met en oeuvre comme composé d'aluminium le dichloroéthylaluminium.

Utilisation en oligomérisation :

35

Dans un autoclave de 250 ml en acier inoxydable, équipé d'une agitation et dont la température peut être régulée par circulation d'eau dans une double enveloppe extérieure, on introduit une solution de 0,043 g d'éthyl-2-hexanoate de

nickel à 13 % en poids de nickel dans 40 ml de solvant isohexènes, puis, sous agitation, 10 g d'une solution mère préparée à partir de 0,11 g d'acide trifluoroacétique complétés à 100 g avec le solvant isohexènes. On injecte enfin une solution de 0,18 g de dichloroéthylaluminium dans 50 ml de solvant isohexènes. Ceci correspond à 1,41 mmole d'aluminium et un rapport molaire Al/Ni de 15/1.

On introduit ensuite dans l'autoclave 10 g d'isohexènes comme complément de solvant, puis 10,8 g de propylène liquide au moyen d'un sas sous pression. La température est portée rapidement à 40 °C. Après 15 minutes de réaction, la conversion du propylène en un mélange de dimères, trimères et tétramères contenant 80 % en poids de dimères est de 67 %.

15 **EXEMPLE 2 (selon l'invention)**

Préparation du catalyseur :

Dans un ballon en verre de 250 ml muni d'un barreau magnétique pour l'agitation, on introduit 0,043 g d'éthyl-2-hexanoate de nickel à 13 % en poids de nickel, puis on purge soigneusement le ballon que l'on place sous atmosphère d'argon. On y introduit au moyen d'une aiguille de transfert 40 ml d'une fraction d'isohexènes distillée sous argon et séchée sur tamis moléculaire 3A, que l'on utilise dans la suite comme solvant. L'agitation permet de dissoudre le sel de nickel. On injecte ensuite 10 g d'une solution mère préparée à partir de 0,11 g d'acide trifluoroacétique complétés à 100 g avec le solvant isohexènes. L'ensemble est placé, toujours sous agitation, dans un bain thermostatique réglé à 30 °C.

Dans un autre ballon purgé à l'argon, on prépare une solution de 0,18 g de dichloroéthylaluminium dans 50 ml de solvant isohexènes. La solution ainsi obtenue est ajoutée lentement au moyen d'une aiguille de transfert à la solution de nickel préparée ci-dessus. Ceci correspond à 1,41 mmole d'aluminium total et un rapport molaire Al/Ni de 15/1. L'ensemble est préconditionné à 30 °C pendant 30 minutes sous agitation.

Utilisation en oligomérisation :

La solution catalytique préconditionnée est transférée sous argon dans un autoclave comme décrit dans l'exemple 1. On introduit ensuite dans l'autoclave 10 g d'isohexènes comme complément de solvant, puis 10,8 g de propylène liquide au moyen d'un sas sous pression. La température est portée rapidement à 40 °C. L'évolution de la réaction est suivie par des prélèvements périodiques analysés en chromatographie en phase gazeuse. Après 15 minutes de réaction, la conversion du propylène en un mélange de dimères, trimères et tétramères analogue à celui de l'exemple 1 est de 86 %.

EXEMPLE 3 (selon l'invention)

Préparation du catalyseur :

Dans un ballon en verre de 250 ml muni d'un barreau magnétique pour l'agitation, on introduit 0,043 g d'éthyl-2-hexanoate de nickel à 13 % en poids de nickel, puis on purge soigneusement le ballon que l'on place sous atmosphère d'argon. On y introduit au moyen d'une aiguille de transfert 40 ml d'une fraction d'isohexènes distillée sous argon et séchée sur tamis moléculaire 3A, que l'on utilise dans la suite comme solvant. L'agitation permet de dissoudre le sel de nickel. On injecte ensuite 10 g d'une solution mère préparée à partir de 0,11 g d'acide trifluoroacétique complétés à 100 g avec le solvant isohexènes. L'ensemble est placé, toujours sous agitation, dans un bain thermostatique réglé à 30 °C.

Dans un autre ballon purgé à l'argon, on introduit 50 ml de solvant isohexènes, puis 0,165 g de dichloroéthylaluminium et enfin 0,015 g de trichlorure d'aluminium, ce qui correspond à un composé ayant la formule $\text{AlEt}_{0,92}\text{Cl}_{2,08}$. La solution ainsi obtenue est ajoutée lentement au moyen d'une aiguille de transfert à la solution de nickel préparée ci-dessus, dont la coloration change du vert au jaune. Ceci correspond à 1,41 mmole d'aluminium total et un rapport molaire Al/Ni de 15/1. L'ensemble est préconditionné à 30 °C pendant 30 minutes sous agitation.

Utilisation en oligomérisation :

La solution catalytique préconditionnée est transférée sous argon dans un autoclave comme décrit dans l'exemple 1. On introduit ensuite dans l'autoclave
5 10 g d'isohexènes comme complément de solvant, puis 10,8 g de propylène liquide au moyen d'un sas sous pression. La température est portée rapidement à 40 °C. L'évolution de la réaction est suivie par des prélèvements périodiques analysés en chromatographie en phase gazeuse. Après 15 minutes de réaction, la conversion du propylène en un mélange de dimères, trimères et tétramères
10 analogue à celui de l'exemple 1 est de 89 %.

REVENDICATIONS

1. Composition catalytique caractérisée en ce qu'elle comprend le produit résultant de la mise en contact, dans un ordre quelconque, des constituants suivants :

a) au moins un composé de nickel bivalent,

b) au moins un dihalogénure d'hydrocarbylealuminium de formule $AlRX_2$, dans laquelle R est un radical hydrocarbyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, tel que alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle ou cycloalkyle, X est un atome de chlore ou de brome et

c) au moins un acide organique de Bronsted,

le mélange résultant étant préconditionné dans un solvant, à une température contrôlée et pendant un temps déterminé, avant son utilisation.

2. Composition catalytique selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit composé de nickel bivalent est un carboxylate de nickel de formule générale :



où R_1 est un radical alkyle, cycloalkyle, alkényle, aryle, aralkyle ou alkaryle, contenant jusqu'à 20 atomes de carbone.

3. Composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ledit acide organique de Bronsted a un pK_a à 20 °C est au plus égal à 3 et est choisi dans le groupe formé par les acides halogénocarboxyliques de formule R_2COOH dans laquelle R_2 est un radical alkyle halogéné renfermant au moins un atome d'halogène en alpha du groupe $-COOH$ avec au total de 2 à 10 atomes de carbone.

4. Composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ledit acide organique de Bronsted est un acide halogénoacétique de formule $CX_pH_{3-p}COOH$ dans laquelle X est le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, avec p entier de 1 à 3.

5. Composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ledit acide organique de Bronsted est l'acide trifluoroacétique, l'acide trichloracétique ou l'acide tribromoacétique.

- 5 6. Composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le préconditionnement consiste à effectuer le mélange des trois constituants dans un solvant hydrocarboné, sous agitation et sous atmosphère inerte, à une température contrôlée comprise entre 0 et 80 °C et pendant une durée de 1 minute à 5 heures.
- 10 7. Composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le rapport molaire dudit dihalogénure d'hydrocarbylaluminium audit composé de nickel, exprimé par le rapport Al/Ni, est de 2/1 à 50/1 et le rapport molaire dudit acide de Bronsted adit composé de nickel est de 0,25/1 à 10/1.
- 15 8. Composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que ledit dihalogénure d'hydrocarbylaluminium est enrichi avec un trihalogénure d'aluminium, le mélange de ces deux composés répondant à la formule AlR_nX_{3-n} R et X étant définis comme dans la revendication 1 et n est un nombre compris entre 0 et 1.
- 20 9. Composition catalytique selon la revendication 8 caractérisée en ce que le rapport molaire entre ledit dihalogénure d'hydrocarbylaluminium enrichi avec un trihalogénure d'aluminium et le composé de nickel, exprimé par le rapport Al/Ni, est de 2/1 à 50/1 et le rapport molaire de l'acide de Bronsted au composé de nickel est de 0,25/1 à 10/1.
- 25 10. Composition catalytique selon l'une des revendications 8 et 9 caractérisée en ce que ledit dihalogénure d'hydrocarbylaluminium enrichi avec un trihalogénure d'aluminium est obtenu par mélange d'un dihalogénure d'hydrocarbylaluminium de formule $AlRX_2$ avec un trihalogénure d'aluminium AlX_3 , où R et X sont définis comme dans la revendication 1.
- 30 11. Composition catalytique selon l'une des revendications 8 et 9 caractérisée en ce que ledit dihalogénure d'hydrocarbylaluminium enrichi avec un trihalogénure d'aluminium est obtenu par mélange de dichloroéthylaluminium avec le trichlorure d'aluminium.

12. Procédé de conversion d'au moins une monooléfine en dimères, trimères et/ou oligomères, dans lequel ladite monooléfine est mise en contact avec une composition catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

Applicants : Dominique COMMEREUC ET AL.

Filed : May 26, 2000

For: IMPROVED CATALYTIC COMPOSITION AND ITS
APPLICATION TO OLEFIN OLIGOMERIZATION

MILLEN, WHITE, ZELANO & BRANIGAN, P.C.
DOCKET NO. PET-1845